

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-207323

[ST.10/C]:

[JP 2002-207323]

出 願 人

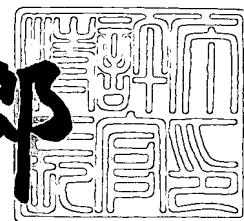
Applicant(s):

株式会社東芝

2003年 2月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3005080

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000202893

【提出日】 平成14年 7月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 研磨部材及び半導体装置の製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

 【氏名】 松井 之輝

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

 【氏名】 矢野 博之

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴江 武彦

 【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084618

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨部材及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光照射により光触媒作用を呈する光触媒粒子と前記光触媒粒子を支持する支持材料とを具備したことを特徴とする研磨部材。

【請求項 2】 前記光触媒粒子は、酸化チタン、酸化錫、酸化ニオブ、酸化鉄、セレン化カドニウム、及び硫化カドニウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有したことを特徴とする請求項 1 に記載の研磨部材。

【請求項 3】 前記光触媒粒子は、チタンと、酸素と、窒素及び硫黄の少なくとも一方の元素とを含有したことを特徴とする請求項 1 に記載の研磨部材。

【請求項 4】 前記光触媒粒子は、その表面に、白金、ニッケル、銅、銀、金、及びニオブからなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を担持したことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか 1 項に記載の研磨部材。

【請求項 5】 前記支持材料により前記光触媒粒子とともに支持され且つアルミナ、シリカ、セリア、カーボン、及び二酸化マンガンからなる群より選択される少なくとも 1 種の材料を含有した無機粒子をさらに具備したことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 の何れか 1 項に記載の研磨部材。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載の研磨部材への前記光照射のもとで前記研磨部材と被研磨基板の被研磨部との間に流体を介在させながら前記研磨部材で前記被研磨部を研磨することを含んだことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記流体は水または水と pH 調整剤との混合物から実質的になることを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記光照射は紫外光及び／または可視光を照射することを含んだことを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記被研磨部は、金属、合金、金属窒化物、金属硼化物、金属酸化物、及び、窒素と硼素と酸素との少なくとも 2 種を含有した金属化合物からなる群より選択される材料を含有した層であり、前記材料はその構成元素としてアルミニウム、銅、タングステン、チタン、モリブデン、ニオブ、タンタル、

及びバナジウムからなる群より選択される金属元素を含んだことを特徴とする請求項 6 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、研磨部材及び半導体装置の製造方法に係り、特に、半導体プロセスで使用する研磨部材及びそのような研磨部材を使用した平坦化処理を含んだ半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体装置の分野では、デバイスの微細化及び高密度化などが進み、様々な微細加工技術の研究開発が為されている。なかでも、化学的機械的研磨（以下、CMP という）技術は、埋め込み配線（ダマシン配線）などを形成するうえで欠くことのできない技術である。

【0003】

銅やアルミニウムなどの金属の埋め込み配線を形成するのに利用可能なメタル CMP 技術では、高い研磨速度及び平坦性を実現すること並びにスクラッチの発生を抑制することが望まれる。そのため、CMP 処理で使用する研磨部材には、スラリーを保持可能であることやウエハの反りに追従可能であることや適度な剛性を有していることなどが要求される。このような要求のもと、CMP 処理では、研磨部材として、例えば、独立発泡系或いは連続発泡系の樹脂製研磨パッドが主に使用されている。

【0004】

しかしながら、それら樹脂製の研磨パッドは何れも疎水性である。CMP 処理に伴って発生する加工屑には疎水性のものが多く、それら疎水性の加工屑は研磨パッドの研磨面とウエハの被研磨面との間から速やかに排出され難い。研磨面と被研磨面との間から加工屑が速やかに排出されないと、スクラッチが極めて高い頻度で発生する。

【0005】

しかも、疎水性の加工屑は研磨面に付着し易いため、研磨パッドの目詰まりも高い頻度で発生する。研磨パッドが目詰まりすると、研磨速度や平坦性が顕著に低下するため、パッドの表面を削り取ることなどによりパッドの機能を再生する、所謂ドレッシング、を頻繁に行う必要がある。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、加工屑が付着し難い研磨部材及びそのような研磨部材を用いて平坦化处理を行う半導体装置の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の側面によると、光照射により光触媒作用を呈する光触媒粒子と前記光触媒粒子を支持する支持材料とを具備したことを特徴とする研磨部材が提供される。

【 0 0 0 8 】

本発明の第 2 の側面によると、光照射により光触媒作用を呈する光触媒粒子と前記光触媒粒子を支持する支持材料とを具備した研磨部材への前記光照射のもとで前記研磨部材と被研磨基板の被研磨部との間に流体を介在させながら前記研磨部材で前記被研磨部を研磨することを含んだことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、同一または類似の機能を発揮する構成要素には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

【 0 0 1 0 】

〔第 1 の実施形態〕

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る研磨部材を概略的に示す断面図である。図 1 に示す研磨部材 1 0 は、光触媒粒子 1 1 と支持材料 1 2 とを備えている。

【 0 0 1 1 】

これら光触媒粒子 1 1 は、所定の波長の光を照射することにより光触媒作用を呈するものである。なお、ここで、「光触媒作用」を呈することは、光照射により粒子 1 1 の親水性が高まることや、光照射により粒子 1 1 の酸化力及び／または還元力が変化することなどを含意していることとする。光触媒粒子 1 1 としては、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化鉄、セレン化カドミウム、及び硫化カドミウムの何れかを含有した粒子を挙げることができる。

【 0 0 1 2 】

支持材料 1 2 は、光触媒粒子 1 1 をそれらの少なくとも一部が研磨面上に位置するように支持している。支持材料 1 2 は、多孔質材料層であっても、非多孔質材料層であってもよく、多孔質材料層と非多孔質材料層との積層体であってもよい。或いは、支持材料 1 2 は、光触媒粒子 1 1 間に介在して、それら粒子 1 1 同士を一体化するバインダであってもよい。支持材料 1 2 の材料としては、例えば、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、アミノプラスト樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリル化イソソイアヌレート樹脂、アクリル化ウレタン樹脂、アクリル化エポキシ樹脂、グルー、及びこれらの混合物などを挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

支持材料 1 2 が多孔質材料層を含んでいる場合、その多孔質材料層は、連続気泡構造を有していてもよく、或いは、独立気泡構造を有していてもよい。連続気泡構造の多孔質材料層としては、例えば、複数本の繊維とそれら繊維同士を結合するバインダとの複合体を挙げることができる。また、独立気泡構造の多孔質材料層としては、例えば、化学発泡プラスチックや機械発泡プラスチックのような発泡体を含有した層を挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

支持材料 1 2 として連続気泡構造の多孔質材料層を備えた研磨パッド或いは研磨布のような研磨部材 1 0 は、例えば、光触媒粒子 1 1 と樹脂と必要に応じて溶媒とを含有した分散液を不織布のような繊維の集合体に含浸させ、溶媒を除去及び／または樹脂を硬化させることなどにより得られる。また、支持材料 1 2 として独立気泡構造の多孔質材料層を備えた研磨パッド或いは研磨布のような研磨部

材 1 0 は、例えば、支持材料 1 2 の材料と光触媒粒子 1 1 との混合物を発泡成形することなどにより得られる。

【 0 0 1 5 】

支持材料 1 2 として非多孔質材料層を備えた研磨パッド或いは研磨布のような研磨部材 1 0 は、例えば、光触媒粒子 1 1 と樹脂と必要に応じて溶媒とを含有した混合物を注型することなどにより得られる。また、支持材料 1 2 としてバインダを備えとともにこのバインダで光触媒粒子 1 1 同士を一体化してなる砥石のような研磨部材 1 0 は、例えば、光触媒粒子 1 1 及び樹脂のようなバインダを含有した混合物を圧縮成形することなどにより得られる。

【 0 0 1 6 】

さて、本実施形態に係る研磨部材 1 0 は、上記の通り、所定の波長の光を照射することにより光触媒作用を呈する光触媒粒子 1 1 を含有している。そのため、研磨部材 1 0 の研磨面に上記光を照射することにより、その研磨面を親水性にすることができる。したがって、CMP 処理に伴って発生する疎水性の加工屑を、研磨部材 1 0 の研磨面と被研磨基板の被研磨面との間から速やかに排出させることができ、それゆえ、スクラッチの発生を抑制することができる。

【 0 0 1 7 】

また、研磨部材 1 0 の研磨面に上記光を照射すると、疎水性の加工屑は研磨部材 1 0 の研磨面に付着し難くなるので、研磨部材 1 0 の目詰まりも生じ難くなる。したがって、ドレッシングを頻繁に行う必要がなくなる。

【 0 0 1 8 】

さらに、光照射を停止すれば、研磨部材 1 0 の研磨面を疎水性にすることができる。したがって、研磨部材 1 0 の研磨面に親水性の加工屑や反応生成物などが付着したとしても、それらを容易に除去することができる。

【 0 0 1 9 】

このように、本実施形態に係る研磨部材 1 0 によれば、研磨面の親水性／疎水性を光照射により切り替えることができる。しかも、この研磨部材 1 0 を用いると、図 2 を参照して以下に説明する方法により平坦化処理を行うことができる。

【 0 0 2 0 】

図 2 は、本発明の第 1 の実施形態に係る平坦化処理を概略的に示す斜視図である。図 2 には CMP 装置の主要部が描かれており、この CMP 装置 1 0 0 は、被研磨基板 2 0 を着脱可能に支持するヘッド（或いはキャリア）3 0 と、研磨部材 1 0 を着脱可能に支持するターンテーブル 4 0 と、ヘッド 3 0 及びターンテーブル 4 0 を矢印で示す方向に回転させる駆動機構と、研磨部材 1 0 上に流体 6 0 を吐出する流体供給機構の一部としてのノズル 5 0 と、研磨部材 1 0 に光を照射する図示しない光源とを備えている。

【 0 0 2 1 】

この CMP 装置 1 0 0 を用いた平坦化処理では、ノズル 5 0 から研磨部材 1 0 の中心部に向けて流体 6 0 を吐出するとともに研磨部材 1 0 に向けて光を照射しながら、ヘッド 3 0 及びテーブル 4 0 をそれぞれ矢印に示す方向に回転させる。研磨部材 1 0 上の流体 6 0 は、遠心力により、研磨部材 1 0 の中心部から周縁部に向けて移動する。ヘッド 3 0 は研磨部材 1 0 の中心部と周縁部との間の部分に対向しており、したがって、研磨部材 1 0 と被研磨基板 2 0 との間に流体 6 0 が供給される。このように、研磨部材 1 0 と被研磨基板 2 0 との間に流体 6 0 を介在させた状態で被研磨基板 2 0 の被研磨面を研磨部材 1 0 の研磨面で研磨する。

【 0 0 2 2 】

ところで、先に説明したように、研磨部材 1 0 は光触媒粒子 1 1 を含んでいる。これら光触媒粒子 1 1 は研磨粒子としても利用可能である。そのため、ノズル 5 0 から研磨部材 1 0 上に吐出する流体 6 0 は、研磨粒子を含有したスラリーであってもよく、或いは、研磨粒子を含有していない液体であってもよい。

【 0 0 2 3 】

また、上述のように、光触媒粒子 1 1 の酸化力及び／または還元力は光照射により変化する。そのため、光触媒粒子 1 1 を、例えば酸化剤として利用することができる。すなわち、ノズル 5 0 から研磨部材 1 0 上に吐出する流体 6 0 は、酸化剤を含有していてもよく、或いは、酸化剤を含有していなくてもよい。

【 0 0 2 4 】

したがって、本実施形態によると、ノズル 5 0 から研磨部材 1 0 上に吐出する流体 6 0 として、研磨粒子も酸化剤も含有していない液体を使用することができ

る。以下、そのような液体を使用した平坦化処理の一例について説明する。

【 0 0 2 5 】

(実施例 1)

図 3 (a) 乃至 (d) は、本発明の実施例 1 に係る半導体装置の製造方法を概略的に示す断面図である。なお、図 3 (a) 乃至 (d) は、上下を逆に描いている。

【 0 0 2 6 】

本例では、まず、半導体基板 2 1 上に層間絶縁膜 2 2 を形成し、続いて、層間絶縁膜 2 2 にドライエッチングなどを利用して溝を形成する。次に、層間絶縁膜 2 2 上に T a N 層のようなバリア層 2 3 を形成し、その後、バリア層 2 3 上に導電膜 2 4 , 例えば銅のような金属を主成分とした金属膜, を成膜して、溝を金属膜 2 4 で埋め込む。以上のようにして、図 3 (a) に示すように、被研磨部として金属膜 2 4 及びバリア層 2 3 を備えた被研磨基板 2 0 を得る。ここでは、半導体基板 2 1 としてシリコンウエハを使用し、層間絶縁膜 2 2 としてシリコン酸化膜を形成した。また、金属膜 2 4 として銅層を形成した。

【 0 0 2 7 】

次に、図 2 に示す CMP 装置 1 0 0 を用いて、図 3 (b) 及び (c) に示すように金属膜 2 4 を研磨し、続いて、バリア層 2 3 を研磨する。すなわち、ノズル 5 0 から研磨部材 1 0 上に流体 6 0 を吐出するとともに研磨部材 1 0 に向けて光を照射しながら、ヘッド 3 0 及びテーブル 4 0 をそれぞれ回転させる。

【 0 0 2 8 】

ここでは、研磨部材 1 0 の光触媒粒子 (研磨粒子) 1 1 として一次粒子径が 5 n m 乃至 2 0 n m の範囲内で分布しており且つアナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタン粒子を使用し、支持材料 1 2 としてはポリスチレンを使用し、研磨部材 1 0 中の研磨粒子 1 1 の濃度は 3 0 体積 % 程度とした。流体 6 0 としては、純水及び p H 調整剤である硝酸のみを含有した p H 3 の溶液を使用した。平坦化処理に際しては、 5 0 0 W の水銀灯を点灯し続け、荷重を約 2.9 N/m^2 (300 g f/cm^2) 、ヘッド 3 0 の回転数を約 1 0 0 r p m 、ターンテーブル 4 0 の回転数を約 1 0 0 r p m 、流体供給量を 2 0 0 c c / m i n とした。

【 0 0 2 9 】

酸化チタン粒子のように研磨粒子 1 1 が光照射によりその酸化力を高めるものである場合、金属層 2 4 の研磨粒子 1 1 と接触している部分やその近くに位置した部分は酸化されて変質層 2 5 を生じる。ここでは、変質層 2 5 として脆弱な CuO_x 層を生じる。 CuO_x は銅よりも研磨し易いため、生成した変質層 2 5 は研磨粒子 1 1 により速やかに除去される。

【 0 0 3 0 】

このような方法により、層間絶縁膜 2 2 の上面が露出するまで金属膜 2 4 及びバリア層 2 3 を研磨する。以上のようにして、図 3 (d) に示す構造を得る。

【 0 0 3 1 】

(比較例 1)

研磨部材 1 0 として研磨粒子を含有していない研磨パッドを使用するとともに、流体 6 0 として光触媒作用を発揮しない研磨粒子と酸化剤などを含む溶液とを含有したスラリーを使用したこと以外は、実施例 1 で説明したのと同様の方法により図 3 (a) に示す構造に対して CMP 処理を行った。すなわち、本例では、研磨パッド 1 0 として、ロデール社製の IC 1 0 0 0 を使用した。また、流体 6 0 としては、純水と、研磨粒子であるアルミナ粒子と、酸化剤である過硫酸アンモニウムと、添加剤であるキナルジン酸とを含有したスラリーを使用した。なお、CMP 処理の際、研磨パッド 1 0 への光照射は行わなかった。

【 0 0 3 2 】

(比較例 2)

研磨部材 1 0 として光触媒作用を発揮しない研磨粒子を含有した研磨パッドを使用するとともに、流体 6 0 として酸化剤などを含有した溶液を使用したこと以外は、実施例 1 で説明したのと同様の方法により図 3 (a) に示す構造に対して CMP 処理を行った。すなわち、本例では、研磨粒子としてアルミナ粒子を含有した研磨パッド 1 0 を使用した。また、流体 6 0 としては、純水と、酸化剤である過硫酸アンモニウムと、添加剤であるキナルジン酸とを含有した溶液を使用した。なお、CMP 処理の際、研磨パッド 1 0 への光照射は行わなかった。

【 0 0 3 3 】

(比較例 3)

研磨部材 1 0 として研磨粒子を含有していない研磨パッドを使用するとともに、流体 6 0 として光触媒作用を発揮する研磨粒子を含有したスラリーを使用したこと以外は、実施例 1 で説明したのとほぼ同様の方法により図 3 (a) に示す構造に対して CMP 処理を行った。すなわち、本例では、研磨パッド 1 0 として、ロデール社製の IC 1 0 0 0 を使用した。また、流体 6 0 としては、純水と pH 調整剤と酸化チタン粒子とを含有したスラリーを使用した。なお、CMP 処理の際、実施例 1 と同様の条件で研磨パッド 1 0 に対して光照射を行った。

【 0 0 3 4 】

次に、実施例 1 及び比較例 1 乃至比較例 3 のプロセスにより得られた構造を調べた。その結果を、使用した研磨部材及び流体の種類や研磨速度とともに以下の表に示す。なお、下記表の「メタル残り」は、図 4 (a) に示すように、層間絶縁膜 2 2 の上面よりも上方に位置した金属層 2 4 の島状残留部を意味している。また、上記表の「ディッシング+エロージョン」は、図 4 (b) に示すように、ディッシング及び／またはエロージョンを生じた配線 2 4 の上面と層間絶縁膜 2 2 の上面との間の最長距離を示している。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
研磨部材	固定砥粒パッド (チタニア粒子)	IC1000	固定砥粒パッド (アルミナ粒子)	IC1000
スラリー	研磨粒子	アルミナ粒子	—	チタニア粒子
	酸化剤	過硫酸 アンモニウム	過硫酸 アンモニウム	—
	添加剤	pH調整剤	キナルジン酸	pH調整剤
	溶媒	純水	純水	純水
研磨速度 (nm/min)	1000~2500	100~200	200~300	450~1000
ディッシング+エロージョン(nm)	50	100	80	60
スクラッチ数(個)	少	多	多	中
メタル残り数(個)	少	少	少	多

【0036】

上記表に示すように、実施例 1 では、比較例 1 乃至 3 に比べ、著しく高い研磨速度を実現することができた。加えて、実施例 1 では、比較例 1 乃至 3 に対し、ディッシング、エロージョン、スクラッチ、及びメタル残りの発生を顕著に抑制することができた。

【0037】

実施例 1 と比較例 1 乃至 3 との間でこのような違いが生じたのは以下の理由に

よるものと考えられる。

【0038】

図5(a)及び(b)は、比較例1に係るCMP処理を概略的に示す断面図である。図6(a)及び(b)は、比較例2に係るCMP処理を概略的に示す断面図である。図7(a)及び(b)は、比較例3に係るCMP処理を概略的に示す断面図である。

【0039】

比較例1に係るCMP処理では、上記の通り、流体60として、光触媒作用を発揮しない研磨粒子61と酸化剤などを含む分散媒62とを含有したスラリーを使用した。そのため、図5(a)に示すように、酸化剤を含む分散媒62と接触した金属膜24の表面には、銅の錯体を含んだ変質層26が形成される。このような変質層26は、 CuO_x からなる変質層25に比べて除去し難い。したがって、比較例1に係るCMP処理によると、実施例1に係るCMP処理ほど、高い研磨速度は実現できない。

【0040】

また、比較例1に係るCMP処理では、図5(a)に示すように、変質層26は、金属膜24の凸部上面だけでなく凹部底面にも形成される。これに対し、実施例1に係るCMP処理では、研磨粒子11を酸化剤として利用するため、変質層25は、金属膜24の凹部底面などには殆ど形成されず、実質的に凸部上面のみに形成される。そのため、比較例1に係るCMP処理によると、実施例1に係るCMP処理に比べ、図5(b)に示すようなディッシングやエロージョンを生じ易い。

【0041】

さらに、比較例1に係るCMP処理では、研磨面が疎水性の研磨パッド10を使用している。そのため、図5(b)に示すように、疎水性の加工屑27は、研磨パッド10と被研磨基板20との間から速やかに排出されず、その結果、被研磨基板20の被研磨面にスクラッチを生じさせる。他方、実施例1に係るCMP処理では、光照射により研磨部材10の研磨面を親水性にするため、疎水性の加工屑27は、研磨部材10と被研磨基板20との間から速やかに排出される。こ

のような理由から、比較例 1 に係る CMP 処理によると、実施例 1 に係る CMP 処理に比べて遥かに多くのスクラッチを生ずる。

【 0 0 4 2 】

比較例 2 に係る CMP 処理では、上記の通り、流体 6 0 として酸化剤などを含む溶液を使用した。そのため、図 6 (a) に示すように、酸化剤を含む溶液 6 0 と接触した金属膜 2 4 の表面には銅の錯体を含んだ変質層 2 6 が形成される。したがって、比較例 1 に係る CMP 処理と同様に、比較例 2 に係る CMP 処理でも、実施例 1 に係る CMP 処理ほど高い研磨速度は実現できず、また、図 6 (b) に示すようなディッシングやエロージョンを生じ易い。さらに、比較例 2 に係る CMP 処理では、研磨面が疎水性の研磨パッド 1 0 を使用しているため、比較例 1 で説明したのと同様の理由により、図 6 (b) に示すようなスクラッチを生じ易い。

【 0 0 4 3 】

なお、比較例 2 の CMP 処理によると、比較例 1 の CMP 処理に比べて、研磨速度がより高く且つディッシングやエロージョンの発生が抑制されている。これは、比較例 2 では、研磨粒子 6 1 を流体 6 0 中で浮遊させずに研磨パッド 1 0 に固定したため、すなわち固定砥粒研磨を行ったためである。

【 0 0 4 4 】

比較例 3 に係る CMP 処理では、研磨粒子 1 1 を酸化剤として使用する。研磨粒子 1 1 が金属膜 2 4 の表面を酸化することによって生じる変質層 2 5 は、実施例 1 に係る CMP 処理と同様に、脆弱な CuO_x 層である。そのため、比較例 3 に係る CMP 処理によると、比較例 1 及び 2 と比べれば、より高い研磨速度を実現することができる。しかしながら、比較例 3 に係る CMP 処理では、研磨粒子 1 1 は流体 6 0 中で浮遊しているため、図 7 (a) に示すように、研磨粒子 1 1 が被研磨面の凹部内に入り込んでしまう。そのため、パターン密度が高い部分では、凸部の上面に研磨粒子 1 1 を接触させ難くなり、実施例 1 に係る CMP 処理ほどの高い研磨速度を実現することができない。

【 0 0 4 5 】

また、比較例 3 に係る CMP 処理では、変質層 2 5 は、主として金属膜 2 4 の

凸部上面に形成されるものの、研磨粒子 1 1 は流体 6 0 中で浮遊しているため、凹部底面などにも形成され得る。そのため、比較例 3 に係る CMP 処理によると、ディッシングやエロージョンは、比較例 1 及び 2 に係る CMP 処理に比べれば抑制することができるが、実施例 1 に係る CMP 処理ほどは抑制することはできない。

【 0 0 4 6 】

さらに、比較例 3 に係る CMP 処理では、研磨面が疎水性の研磨パッド 1 0 を使用しているため、比較例 1 で説明したのと同様の理由によりスクラッチを生じ易い。但し、上記の通り、比較例 3 に係る CMP 処理では、変質層 2 5 として脆弱な CuO_x 層を生じるため、加工屑 2 7 の組成は比較例 1 及び 2 に係る CMP 処理で生じる加工屑 2 7 の組成とは異なり得る。このような理由から、比較例 3 に係る CMP 処理では、比較例 1 及び 2 に係る CMP 処理に比べ、スクラッチ数は幾分低減されているものと推定される。

【 0 0 4 7 】

また、比較例 3 に係る CMP 処理では、研磨粒子 1 1 は流体 6 0 中で浮遊しているため、図 7 (b) に示すように、被研磨面上で研磨粒子 1 1 は不均一に分布し易い。研磨粒子 1 1 による被研磨面の酸化は、主として研磨粒子 1 1 と接触している領域で進行するため、変質層 2 5 は、研磨粒子 1 1 が低密度に分布している領域では高密度に分布している領域に比べて生成し難い。すなわち、研磨速度のばらつきを生じ易い。そのため、比較例 3 に係る CMP 処理では、図 4 (a) に示すようなメタル残りの発生頻度が高い。

【 0 0 4 8 】

次に、パターン密度が研磨速度に与える影響について詳細に調べた。その結果を図 8 に示す。

【 0 0 4 9 】

図 8 は、上記実施例 1 及び比較例 1 乃至 3 に係る CMP 処理で得られたパターン密度と研磨速度との関係を示すグラフである。図中、横軸はパターン密度を示し、縦軸は研磨速度を示している。図 8 に示すように、比較例 1 及び 2 に係る CMP 処理では、研磨速度のパターン密度依存性は殆どないが、何れも研磨速度は

低かった。また、比較例 3 に係る CMP 処理では、パターン密度が低い場合には比較例 1 及び 2 に係る CMP 処理に比べてより高い研磨速度が得られているが、パターン密度が高くなると研磨速度は著しく低下した。これに対し、実施例 1 に係る CMP 処理では、研磨速度のパターン密度依存性は殆どなく、しかも、高い研磨速度が得られた。

【 0 0 5 0 】

また、研磨面の親水性とスクラッチ密度との関係について、より詳細に調べた。すなわち、研磨パッド 1 0 中の研磨粒子 1 1 の濃度を変化させて実施例 1 に係る CMP 処理を行うとともに、研磨面の親水性を接触角計を用いて水との接触角を測定することにより調べた。その結果を図 9 に示す。

【 0 0 5 1 】

図 9 は、研磨面の親水性とスクラッチ密度との関係を示すグラフである。図中、横軸は研磨パッド 1 0 中の研磨粒子 1 1 の濃度を示し、縦軸は、研磨面の親水性の度合及び金属膜 2 4 の表面に生じたスクラッチの密度を示している。図 9 に示すように、研磨粒子 1 1 の濃度と研磨面の親水性とスクラッチ密度とは密接に関係している。特に、研磨粒子 1 1 の濃度を 1 0 体積%以上とした場合、スクラッチの発生をほぼ完全に防止することができる。

【 0 0 5 2 】

以上説明したように、本実施形態によると、通常は疎水性である研磨面を光照射により親水性にすることができる。そのため、スクラッチの発生を抑制することや、研磨部材 1 0 の目詰まりを生じ難くすることが可能となる。また、光照射を停止すれば、研磨部材 1 0 の研磨面を疎水性にすることができるので、研磨部材 1 0 の研磨面に親水性の加工屑や反応生成物などが付着したとしても、それらを容易に除去することができる。

【 0 0 5 3 】

さらに、本実施形態によると、上述のように、流体 6 0 として、研磨粒子も酸化剤も含有していない液体、例えば水または水と硝酸や塩酸などの pH 調整剤との混合物から実質的になる流体、を使用することができる。そのような流体 6 0 は極めて安価である。しかも、流体 6 0 を用いて CMP 処理を行った場合、それ

に伴って生じる廃液は、研磨粒子や酸化剤などを含有していないため、容易に廃棄可能である。また、本実施形態によると、光触媒粒子 1 1 を固定砥粒として利用した場合には、研磨粒子の消費量も低く抑えることができる。したがって、本実施形態によると、CMP 処理に関連したコストを低減することが可能となる。なお、流体 6 0 が「水または水と pH 調整剤との混合物から実質的になる」ことは、流体 6 0 が水または水と pH 調整剤との混合物だけでなく不可避免的な不純物を含有し得ることを意味している。

【 0 0 5 4 】

本実施形態において、研磨部材 1 0 が研磨粒子として光触媒粒子 1 1 のみを含有し且つ流体 6 0 が酸化剤及び研磨粒子を含有していない場合、光触媒粒子 1 1 の粒子径は、5 nm 乃至 1 0 0 nm の範囲内で分布していることが好ましく、5 nm 乃至 2 0 nm の範囲内で分布していることがより好ましい。光触媒粒子 1 1 の粒子径が過剰に小さい場合、機械的研磨力が低下して、高い研磨速度を実現することが困難となることがある。一方、光触媒粒子 1 1 の粒子径が過剰に大きい場合、光触媒粒子 1 1 の内部に生じた正孔が表面に到達するまでの間に電子と再結合する確率が高くなる。そのため、光照射により親水性が高まる効果や酸化力が強まる効果が低くなる。

【 0 0 5 5 】

また、研磨部材 1 0 が研磨粒子として光触媒粒子 1 1 のみを含有し且つ流体 6 0 が酸化剤及び研磨粒子を含有していない場合、研磨部材 1 0 中の光触媒粒子 1 1 の濃度は、1 0 体積% 乃至 9 0 体積% の範囲内に設定することが好ましい。光触媒粒子 1 1 の濃度が 1 0 体積% 未満である場合、高い研磨速度を得ることが難しく、また、光照射により親水性が高まる効果が低いためスクラッチの発生を十分に抑制することが困難となることがある。また、光触媒粒子 1 1 の濃度が 9 0 体積% を超えると、研磨部材 1 0 の硬度が過度に高くなり、スクラッチの原因となるおそれがある。

【 0 0 5 6 】

光触媒粒子 1 1 を酸化剤として利用する場合、流体 6 0 の pH は 1 . 5 乃至 7 の範囲内にすることが好ましく、2 乃至 4 の範囲内にすることがより好ましい。

流体 6 0 の pH が 7 よりも高いと、変質層 2 5 として機械的に除去し難い Cu (OH)_x 膜が生成し、高い研磨速度を実現することが難しい。また、流体 6 0 の pH が過剰に低いと、メタルエッチングが支配的になる。

【 0 0 5 7 】

〔第 2 の実施形態〕

次に、本発明の第 2 の実施形態について説明する。

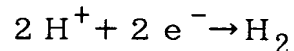
第 2 の実施形態は、上記の光触媒粒子 1 1 に、白金、ニッケル、銅、銀、金、及びニオブからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を担持させること以外は第 1 の実施形態とほぼ同様である。そのような元素を第 1 の実施形態で説明した光触媒粒子 1 1 に担持させると、光触媒粒子 1 1 への光照射によって生じた正孔の寿命が長くなる。以下、光触媒粒子 1 1 が酸化チタン粒子である場合を例に説明する。

【 0 0 5 8 】

酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、電子と正孔とが光励起される。このようにして生じた正孔が、酸化チタン粒子の親水性や酸化力を高める役割を果たす。しかしながら、これら電子と正孔とは再結合し易い。そのため、酸化チタン粒子の親水性や酸化力は、正孔の寿命によって制限されている。

【 0 0 5 9 】

酸化チタン粒子に上記の金属元素、例えば白金、を担持させると、光照射によって生じた電子は、白金上で以下の反応式に示す還元反応に供される。



そのため、電子と正孔とが再結合する確率を低下させることができる。したがって、光照射により酸化チタン粒子の親水性や酸化力が高まる効果が大きくなり、スクラッチの発生をより効果的に抑制することや、より高い研磨速度を実現することが可能となる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態において、光触媒粒子 1 1 の表面の上記の金属元素による被覆率は、5 % 乃至 9 0 % の範囲内にあることが好ましく、1 0 % 乃至 6 0 % の範囲内に

あることがより好ましい。上記被覆率が過剰に低いと、光触媒粒子 1 1 に金属元素を担持させることにより生ずる効果が顕著には現われないことが多い。また、上記被覆率が過剰に高いと、光触媒粒子 1 1 の受光面積が低下するなどの理由から、光触媒粒子 1 1 の光触媒作用が妨げられることがある。

【 0 0 6 1 】

〔第 3 の実施形態〕

次に、本発明の第 3 の実施形態について説明する。

第 3 の実施形態は、光触媒粒子 1 1 として、酸化チタンに窒素をドーピングしてなる $TiON$ 粒子または酸化チタンに硫黄をドーピングしてなる $TiOS$ 粒子を使用すること以外は第 1 の実施形態とほぼ同様である。酸化チタンに窒素及び／または硫黄をドーピングすると、酸化チタンの価電子帯と伝導帯との間に新たなエネルギー準位が生じる。そのため、酸化チタンに比べて実効的なバンドギャップが小さくなり、より低いエネルギーの光、すなわち、より波長が長い光、を照射することで、光触媒作用を十分に発現させることができる。すなわち、光触媒粒子 1 1 として酸化チタン粒子を用いた場合には光触媒作用を十分に発現させるために紫外光を照射する必要があったのに対し、光触媒粒子 1 1 として $TiON$ 粒子などを用いた場合には可視光を照射することでも光触媒作用を十分に発現させることができる。したがって、本実施形態によると、人体に有害な紫外光を使用することなく、第 1 の実施形態で説明した CMP 処理を実施することが可能となる。

【 0 0 6 2 】

酸化チタンに窒素及び／または硫黄をドーピングしてなる光触媒粒子 1 1 は、例えば、各種微粒子製造法、ソル・ゲル法、化学反応法などにより製造することができる。

【 0 0 6 3 】

本実施形態において、酸化チタン中の窒素及び／または硫黄の濃度は、10 原子%以下であることが好ましく、2 原子%以下であることがより好ましい。窒素及び／または硫黄の濃度が過剰に高いと、光触媒粒子 1 1 の光触媒としての能力が低下することがある。また、本実施形態において、酸化チタン中の窒素及び／

または硫黄の濃度は、0.05原子%以上であることが好ましく、0.1原子%以上であることがより好ましい。窒素及び／または硫黄の濃度が低いと、可視光を照射することにより十分な光触媒作用を発現させることが困難となることがある。

【0064】

上述した第2の実施形態に係る技術と第3の実施形態に係る技術とは互いに組み合わせることができる。そのような組み合わせによると、先に説明した効果が増幅される。以下、第2の実施形態に係る技術の例、第3の実施形態に係る技術の例、それら技術の組み合わせの例について説明する。

【0065】

(実施例2)

光触媒粒子11として白金を担持した酸化チタン粒子を使用したこと以外は実施例1で説明したのと同様の方法により、図3(a)乃至(d)を参照して説明したプロセスを実施した。ここでは、それら光触媒粒子11の表面の白金による被覆率は約30%とした。

【0066】

次に、上記の白金を担持した光触媒粒子11を使用するとともに、研磨部材10に向けて可視光を照射しながらCMP処理を行ったこと以外は実施例1で説明したのと同様の方法により、図3(a)乃至(d)を参照して説明したプロセスを実施した。ここでは、その可視光の光源として、蛍光灯を利用した。

【0067】

(実施例3)

光触媒粒子11として窒素をドーブした酸化チタン粒子を使用したこと以外は実施例1で説明したのと同様の方法により、図3(a)乃至(d)を参照して説明したプロセスを実施した。ここでは、光触媒粒子11中の窒素濃度は約0.5原子%とした。

【0068】

次に、上記の窒素をドーブした光触媒粒子11を使用するとともに、研磨部材10に向けて可視光を照射しながらCMP処理を行ったこと以外は実施例1で説

明したのと同様の方法により、図 3 (a) 乃至 (d) を参照して説明したプロセスを実施した。なお、可視光の光源としては、実施例 2 で使用したのと同様のものを利用した。

【 0 0 6 9 】

(実施例 4)

光触媒粒子 1 1 として窒素をドーブし且つ白金を担持した酸化チタン粒子を使用したこと以外は実施例 1 で説明したのと同様の方法により、図 3 (a) 乃至 (d) を参照して説明したプロセスを実施した。ここでは、光触媒粒子 1 1 中の窒素濃度は約 0.5 原子%とし、光触媒粒子 1 1 の表面の白金による被覆率は約 30%とした。

【 0 0 7 0 】

次に、上記の窒素をドーブし且つ白金を担持した光触媒粒子 1 1 を使用するとともに、研磨部材 1 0 に向けて可視光を照射しながら CMP 処理を行ったこと以外は実施例 1 で説明したのと同様の方法により、図 3 (a) 乃至 (d) を参照して説明したプロセスを実施した。なお、可視光の光源としては、実施例 2 で使用したのと同様のものを利用した。

【 0 0 7 1 】

図 1 0 は、本発明の実施例 1 乃至 4 に係る CMP 処理の研磨速度を示すグラフである。図 1 0 に示すように、照射光として紫外光を利用した場合、実施例 2 及び 3 によると実施例 1 に比べてより高い研磨速度を実現することができ、実施例 4 では最も高い研磨速度を実現することができた。また、照射光として可視光を利用した場合においても、実施例 2 及び 3 によると実施例 1 に比べてより高い研磨速度を実現することができ、実施例 4 では最も高い研磨速度を実現することができた。

【 0 0 7 2 】

〔第 4 の実施形態〕

次に、本発明の第 4 の実施形態について説明する。第 4 の実施形態は、無機粒子をさらに含有した研磨部材 1 0 を使用すること以外は第 1 の実施形態と同様である。

【 0 0 7 3 】

図 1 1 は、本発明の第 4 の実施形態に係る研磨部材を概略的に示す断面図である。図 4 に示す研磨部材 1 0 は、光触媒粒子 1 1 と支持材料 1 2 と無機粒子 1 3 とを備えている。これら無機粒子 1 3 は、アルミナ、シリカ、セリア、カーボン、二酸化マンガン、及びそれらの混合物などのように光照射により光触媒作用を発現しない材料を含有した粒子である。これら無機粒子 1 3 は、研磨部材 1 0 の機械的研磨力を高める役割を果たす。

【 0 0 7 4 】

本実施形態において、無機粒子 1 3 の平均粒径は 2 0 n m 乃至 1 0 0 n m の範囲内にあることが好ましい。無機粒子 1 3 の粒径が過剰に小さいと、研磨部材 1 0 の機械的研磨力を十分に高めることが困難となることがある。また、無機粒子 1 3 の粒径が過剰に大きいと、スクラッチの発生を招くおそれが生じる。一方、光触媒粒子 1 1 については、光照射により生じた正孔が表面に到達する確率を高め、ひいては、その親水性や酸化力を十分に発揮させる観点から、粒子径は 1 0 0 n m 以下であることが好ましいが、その下限は特に限定されない。

【 0 0 7 5 】

また、研磨部材 1 0 中の無機粒子 1 3 の濃度は、研磨部材 1 0 の機械的研磨力を十分に高めるうえで、5 体積%以上であることが好ましい。一方、光触媒粒子 1 1 の濃度は、光照射により親水性を高める効果や酸化力を強める効果を十分に発揮させ、高い研磨速度とスクラッチ発生の抑制を実現する観点から、1 0 体積%以下とすることが好ましい。さらに、研磨部材 1 0 中の光触媒粒子 1 1 の濃度と無機粒子 1 3 の濃度との和は、9 0 体積%以下とすることが好ましい。これは、この和が 9 0 体積%を超えると、研磨部材 1 0 の硬度が過度に高くなり、スクラッチの原因となるおそれが生じるからである。

【 0 0 7 6 】

なお、例えば、酸化チタン粒子とシリカ粒子とを含有したスラリーでは、それら粒子の凝集を生じ易い。これは、酸化チタンとシリカとが互いに異なる電荷を保持しているためである。そのため、光触媒粒子 1 1 及び無機粒子 1 3 の双方を研磨部材 1 0 中に含有させるのではなく流体 6 0 中に含有させた場合、それら粒

子 1 1, 1 3 の凝集を生じて光触媒粒子 1 1 の触媒活性が低下し、その結果、研磨速度が著しく低下することがある。例えば、研磨粒子として酸化チタン粒子とシリカ粒子とを含有したスラリーを使用した場合、研磨粒子として酸化チタン粒子のみを含有したスラリーを使用した場合に対し、研磨速度は 1 / 1 0 程度にまで低下することがある。

【 0 0 7 7 】

これに対し、本実施形態では、光触媒粒子 1 1 及び無機粒子 1 3 の双方を研磨部材 1 0 中に含有させるため、流体 6 0 中で上述した凝集を生じることはない。そのため、本実施形態によると、第 1 の態様で説明したのと同様の効果が得られるのに加え、第 1 の実施形態に比べてより高い研磨速度を実現することができる。以下、光触媒粒子 1 1 及び無機粒子 1 3 の双方を研磨部材 1 0 中に含有させた例について説明する。

【 0 0 7 8 】

(実施例 5)

無機粒子 1 3 として平均粒径が 2 0 n m 程度のアルミナ粒子をさらに含有した研磨部材 1 0 を使用したこと以外は実施例 1 で説明したのと同様の方法により、図 3 (a) 乃至 (d) を参照して説明したプロセスを実施した。ここでは、研磨部材 1 0 中の無機粒子 1 3 の含量は約 1 0 体積%とした。

【 0 0 7 9 】

(実施例 6)

無機粒子 1 3 として平均粒径が 2 0 n m 程度のシリカ粒子をさらに含有した研磨部材 1 0 を使用したこと以外は実施例 1 で説明したのと同様の方法により、図 3 (a) 乃至 (d) を参照して説明したプロセスを実施した。ここでは、研磨部材 1 0 中の無機粒子 1 3 の含量は約 1 0 体積%とした。

【 0 0 8 0 】

図 1 2 は、本発明の実施例 1, 5 及び 6 に係る CMP 処理の研磨速度を示すグラフである。図 1 2 に示すように、実施例 5 及び 6 によると実施例 1 に比べてより高い研磨速度を実現することができた。

【 0 0 8 1 】

以上説明した第 1 乃至第 4 の実施形態に係る技術は、互いに組み合わせることができる。例えば、上述したように、第 2 の実施形態に係る技術と第 3 の実施形態に係る技術とを組み合わせてもよい。また、第 4 の実施形態に係る技術と第 2 及び／または第 3 の実施形態に係る技術とを組み合わせてもよい。

【 0 0 8 2 】

また、第 1 乃至第 4 の実施形態では、図 3 (a) 乃至 (d) に示すプロセスにより埋め込み配線を形成したが、同様のプロセスにより、プラグを形成することや配線とプラグとを同時に形成することが可能である。

【 0 0 8 3 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明では、研磨部材に光触媒粒子を含有させる。そのような研磨部材に光を照射すると、その研磨面は光触媒粒子の光触媒作用によって親水性となる。そのため、疎水性の加工屑は研磨面に付着し難い。また、光照射を停止することにより研磨面を疎水性とすることができるため、研磨面に親水性の加工屑や反応生成物などが付着したとしても、それらを容易に除去することができる。

すなわち、本発明によると、加工屑が付着し難い研磨部材及びそのような研磨部材を用いて平坦化处理を行う半導体装置の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施形態に係る研磨部材を概略的に示す断面図。

【図 2】

本発明の第 1 の実施形態に係る平坦化处理を概略的に示す斜視図。

【図 3】

(a) 乃至 (d) は、本発明の実施例 1 に係る半導体装置の製造方法を概略的に示す断面図。

【図 4】

(a) は島状残留部を示す断面図、(b) はディッシング及び／またはエロージョンを示す断面図。

【図 5】

(a) 及び (b) は、比較例 1 に係る CMP 処理を概略的に示す断面図。

【図 6】

(a) 及び (b) は、比較例 2 に係る CMP 処理を概略的に示す断面図。

【図 7】

(a) 及び (b) は、比較例 3 に係る CMP 処理を概略的に示す断面図。

【図 8】

実施例 1 及び比較例 1 乃至 3 に係る CMP 処理で得られたパターン密度と研磨速度との関係を示すグラフ。

【図 9】

研磨面の親水性とスクラッチ密度との関係を示すグラフ。

【図 10】

本発明の実施例 1 乃至 4 に係る CMP 処理の研磨速度を示すグラフ。

【図 11】

本発明の第 4 の実施形態に係る研磨部材を概略的に示す断面図。

【図 12】

本発明の実施例 1, 5 及び 6 に係る CMP 処理の研磨速度を示すグラフ。

【符号の説明】

- 1 0 …研磨部材
- 1 1 …光触媒粒子
- 1 2 …支持材料
- 1 3 …無機粒子
- 2 0 …被研磨基板
- 2 1 …半導体基板
- 2 2 …層間絶縁膜
- 2 3 …バリア層
- 2 4 …金属膜
- 2 5 …変質層
- 2 6 …変質層

2 7 …加工屑

3 0 …ヘッド

4 0 …ターンテーブル

5 0 …ノズル

6 0 …流体

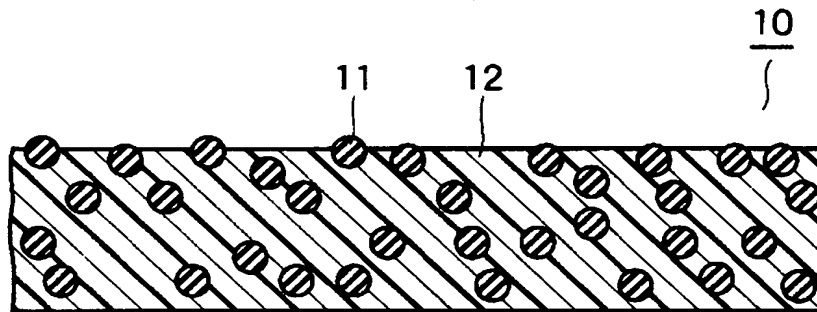
6 1 …研磨粒子

6 2 …分散媒

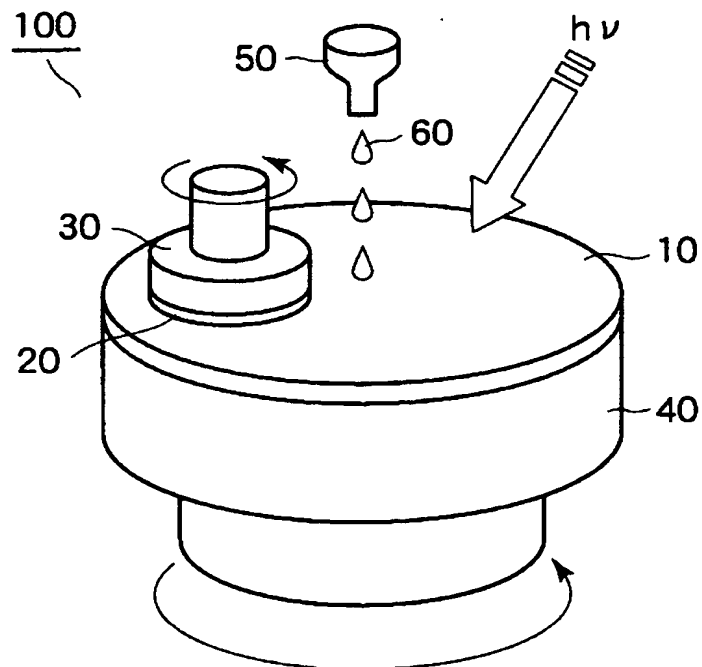
1 0 0 …CMP装置

【書類名】 図面

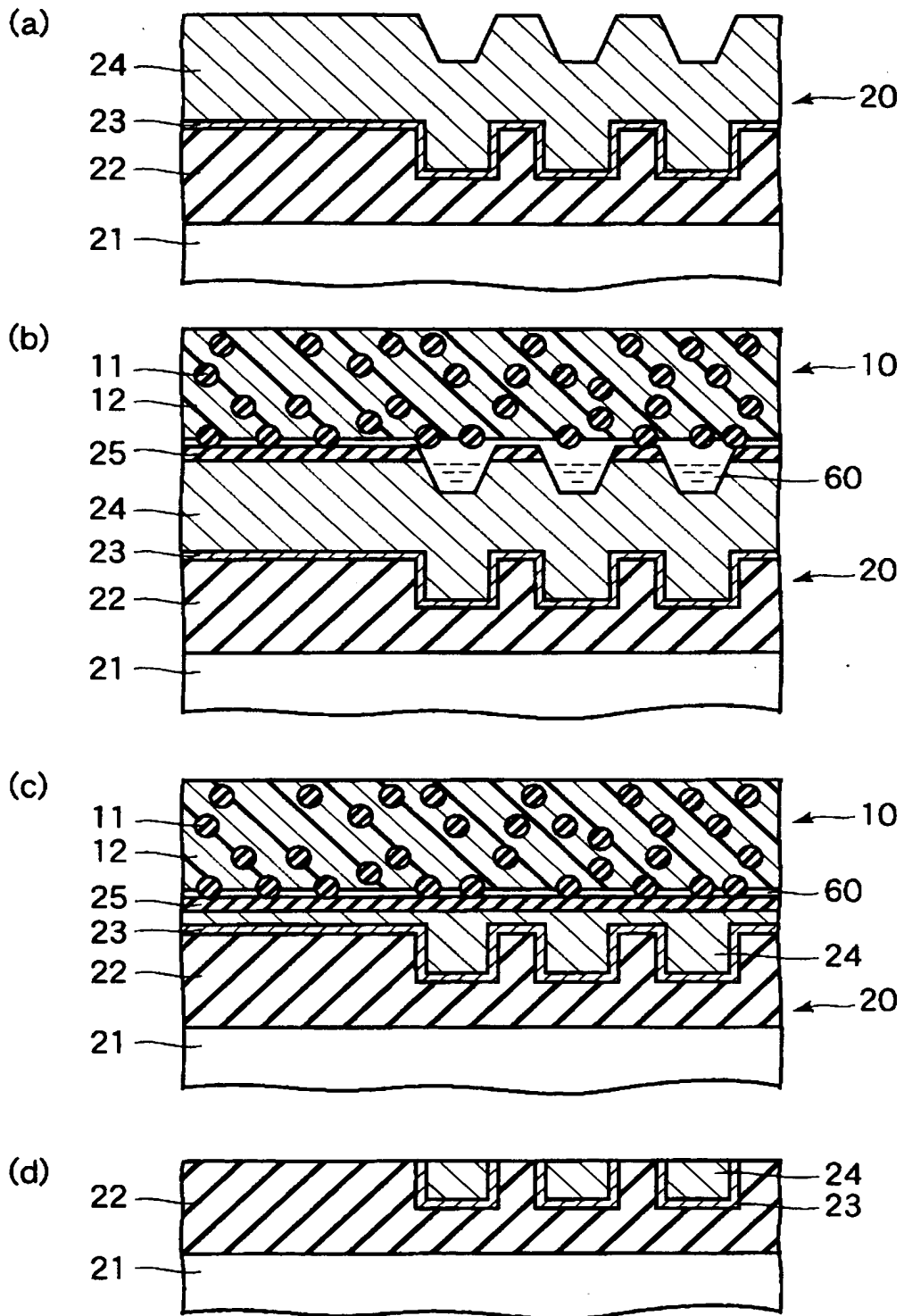
【図 1】



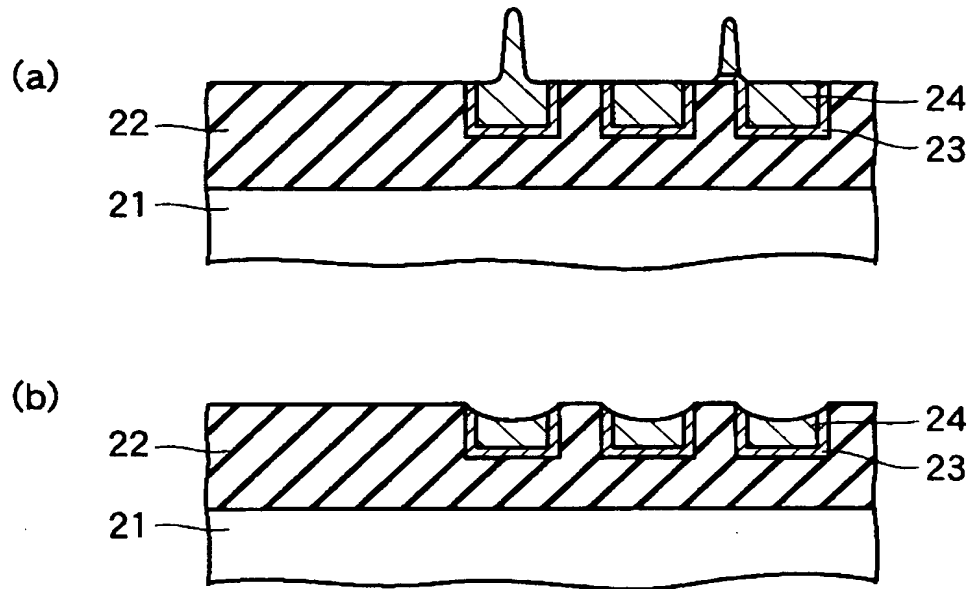
【図 2】



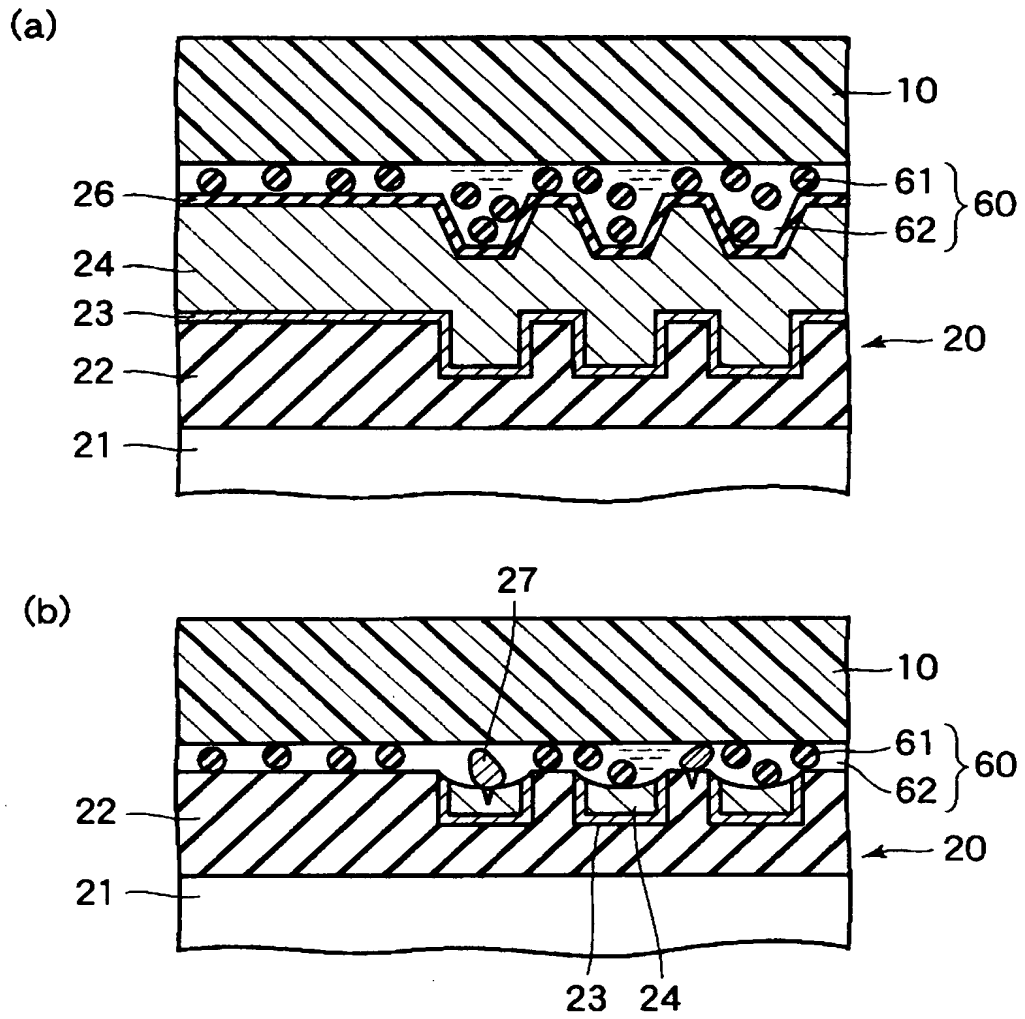
【図 3】



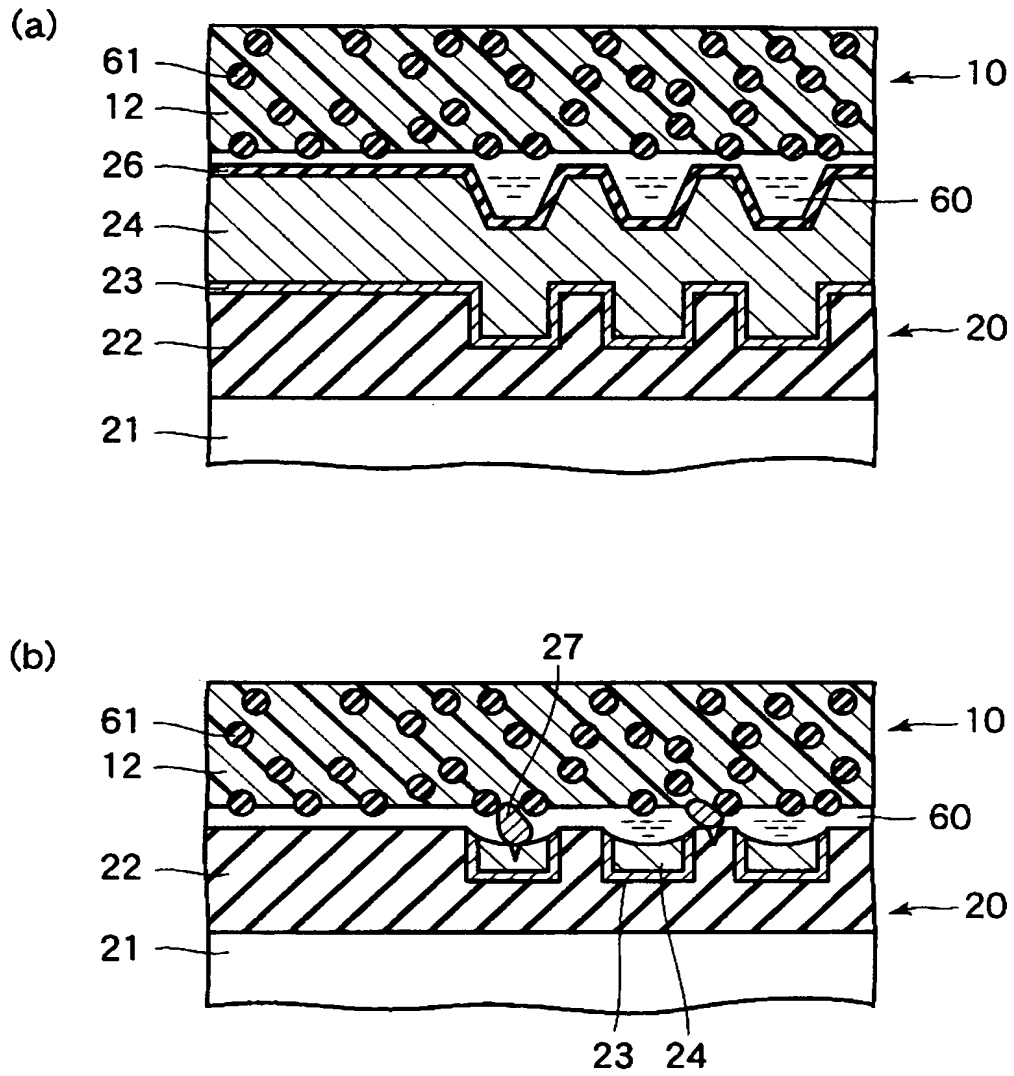
【 図 4 】



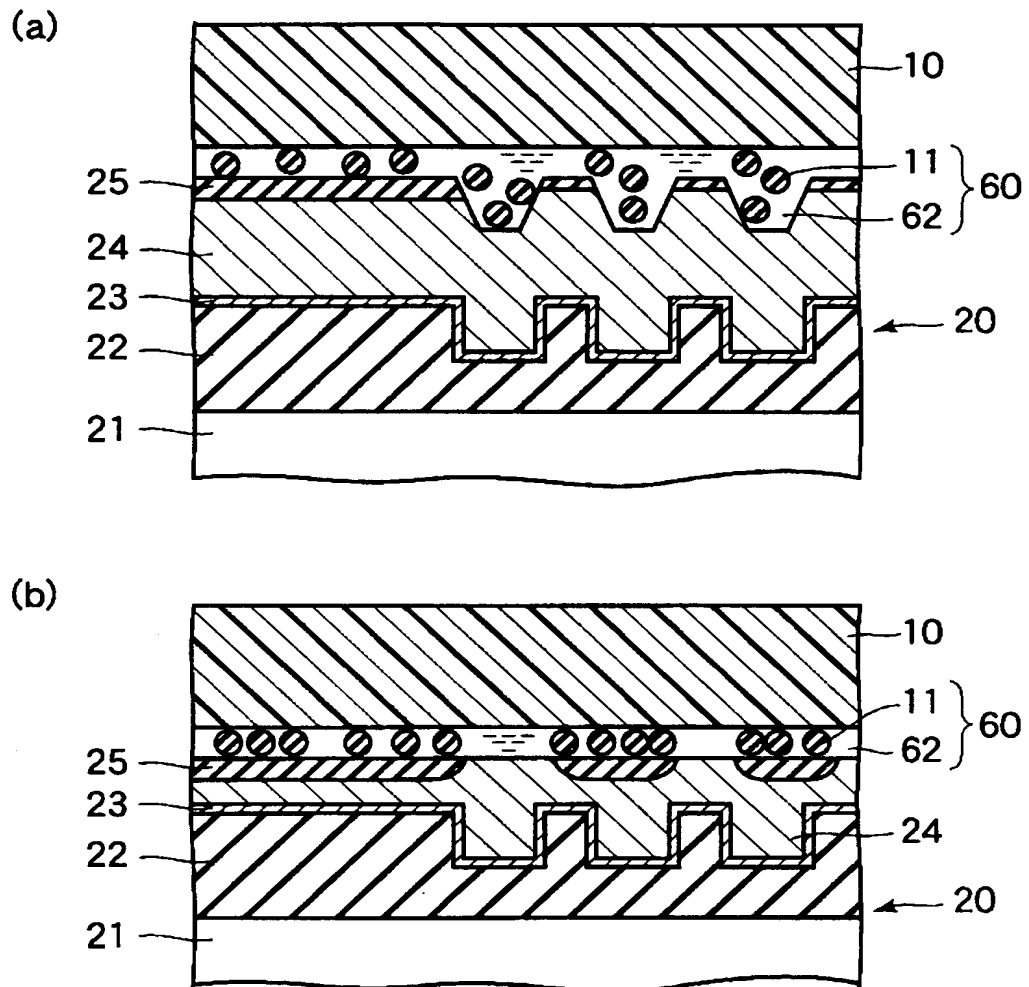
【図 5】



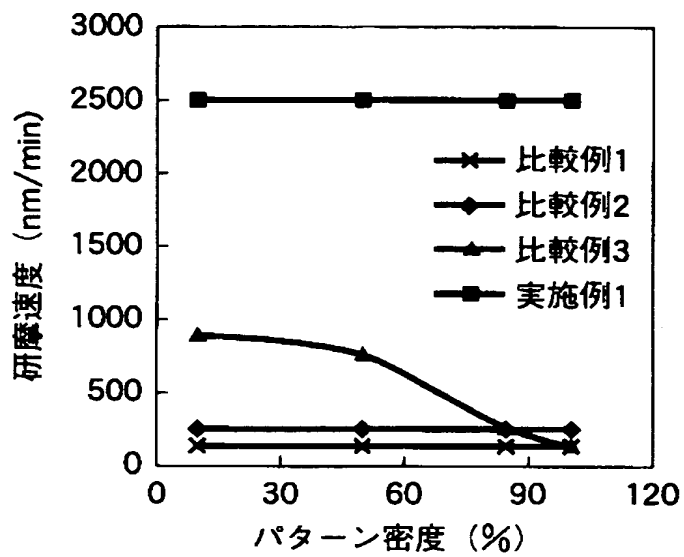
【図 6】



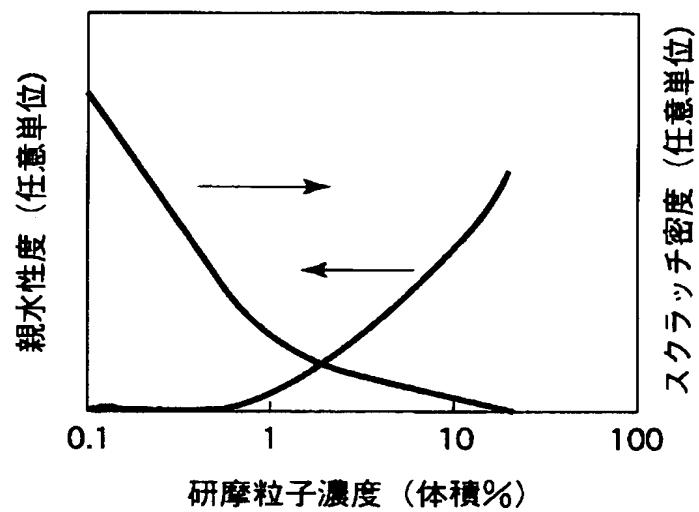
【図 7】



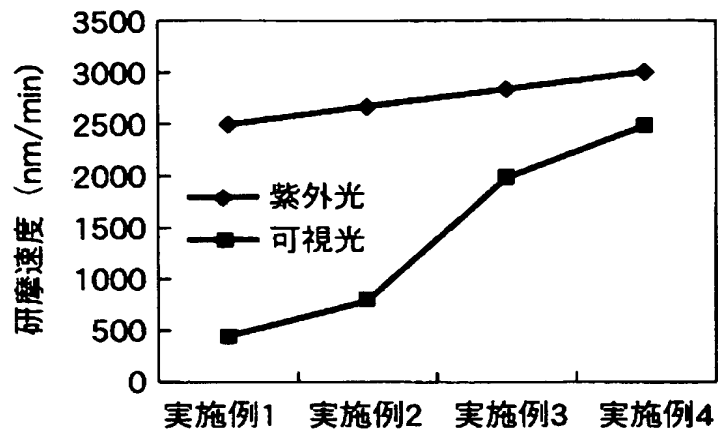
【図 8】



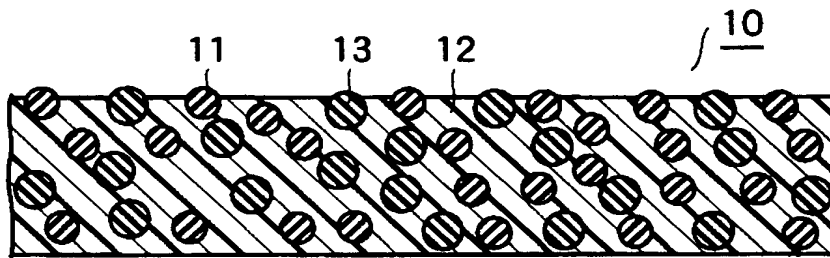
【図 9】



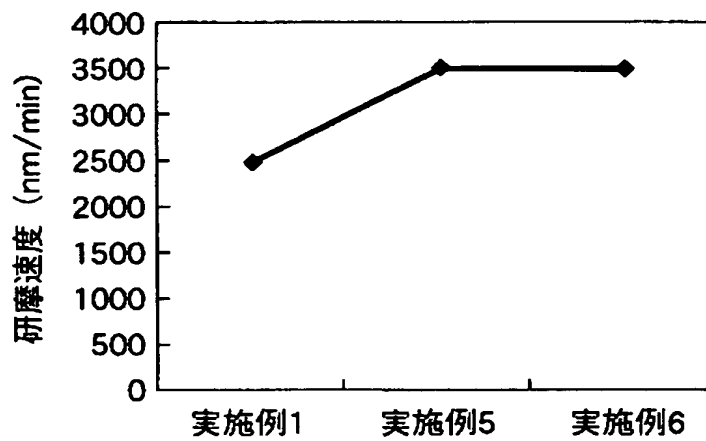
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】加工屑が付着し難い研磨部材及びそのような研磨部材を用いて平坦化処理を行う半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明の研磨部材 1 0 は、光照射により光触媒作用を呈する光触媒粒子 1 1 と前記光触媒粒子 1 1 を支持する支持材料 1 2 とを具備したことを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	2001年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名	株式会社東芝